



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 632 970 A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 94107825.5

(51) Int. Cl.⁶: **A24D 3/10, A24D 3/14**

(22) Anmeldetag: 20.05.94

(30) Priorität: 09.07.93 DE 4322966

(71) Anmelder: RHONE-POULENC RHODIA
AKTIENGESELLSCHAFT
Engesserstrasse 8
D-79108 Freiburg (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.01.95 Patentblatt 95/02

(72) Erfinder: Teufel, Eberhard, Dipl.-Chem.
Schwarzwaldstrasse 46
D-79194 Gundelfingen (DE)
Erfinder: Willmund, Rolf, Dipl.biol.-Dr. habil.
Glimpenheimer Strasse 49
D-79312 Emmendingen (DE)

(54) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE GB IT NL

(54) Aus Celluloseacetat geformte Gebilde, deren Verwendung zur Herstellung von
Filtertow, Verwendung des Filtertows zur Herstellung eines Tabakrauchfilterelements sowie
Filtertow und Tabakrauchfilterelement.

(57) Beschrieben werden aus Celluloseacetat geformte Gebilde, in denen oder auf deren Oberfläche ein Zusatzstoff vorhanden ist, wobei der Zusatzstoff aus einer stickstoffhaltigen organischen Verbindung besteht, bei deren Abbau durch Mikroorganismen basische Zersetzungprodukte, insbesondere Ammoniak und/oder - basische Verbindungen, die einer NH-Gruppe oder NH₂-Gruppen und/oder eine NH₂-Gruppe oder NH₂-Gruppen aufweisen, entstehen. Die Gebilde können die Form von Filamenten, Spinnfasern, Filmen, Folien, Platten oder anderen Gegenständen aufweisen.

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung der Gebilde in Form von Filamenten und/oder Spinnfasern zur Herstellung von Filtertow, außerdem ein derartiges Filtertow sowie die Verwendung eines solchen Filtertows zur Herstellung eines Tabakrauchfilterelements und ein solches Tabakrauchfilterelement.

Die Gebilde, das Filtertow und das Tabakrauchfilterelement gemäß der Erfindung zeigen einen verbesserten biologischen Abbau unter der Einwirkung von Umgebungseinflüssen, wobei für das Filtertow und das Tabakrauchfilterelement gilt, daß sie unter den heute üblichen Bedingungen ohne die Gefahr des mikrobiologischen Abbaus gelagert werden können.

EP 0 632 970 A2

Die Erfindung betrifft aus Celluloseacetat geformte Gebilde, in denen oder auf deren Oberfläche ein Zusatzstoff vorhanden ist.

Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung von aus Celluloseacetat geformten Gebilden in Form von Filamenten und/oder Spinnfasern zur Herstellung von Filtertow.

5 Die Erfindung betrifft auch ein Filtertow.

Außerdem betrifft die Erfindung die Verwendung eines Filtertows zur Herstellung eines Tabakrauchfilterelemente-

10 Schließlich betrifft die Erfindung ein Tabakrauchfilterelement, bestehend aus einem Abschnitt eines queraxial verdichteten, mit Hilfe eines Weichmachers für Celluloseacetat oder eines Klebstoffes gehärteten

15 Filtertows aus Celluloseacetatfilamenten und/oder Celluloseacetatspinnfasern.

Zigarettenfilter verrotten vergleichsweise langsam und sind deshalb an Plätzen, an denen viel geraucht wird, für weite Teile der Bevölkerung ein Ärgernis.

Für die überwiegende Zahl der Zigarettenfilter wird heute faserförmiges Celluloseacetat mit einer Acetylzahl zwischen 53 % und 57 % eingesetzt (vgl. dazu beispielsweise die US-Patentschrift 2,953,837).

15 Die in dieser Schrift angegebenen Zahlenwerte, nämlich 38 % bis 41 %, für den Acetylgehalt entsprechen den zuvor erwähnten Werten 53 % bis 57 % für die Acetylzahl.

Im Vergleich mit anderen, insbesondere synthetischen Polymeren ist ein solches Celluloseacetat zwar gut biologisch abbaubar, jedoch sind die Zeiträume, nach denen Zigarettenfilter aus einem solchen Material in Faserform unter der Einwirkung von Umgebungseinflüssen zumindest optisch verschwunden sind, unter

20 heutigen Gesichtspunkten zu lang.

Ähnliches wie für Zigarettenfilter gilt auch für andere Gebilde aus Celluloseacetat, wie Filme, Folien, Platten oder andere durch beispielsweise Spritzgießen, Extrudieren oder Blasformen erhaltene Gegenstände aus Celluloseacetat: bei der Lagerung solcher Gebilde auf beispielsweise Deponien dauert es zu lang, bis diese Gebilde vollständig biologisch abgebaut sind.

25 Filtertow und Tabakrauchfilterelemente aus Celluloseacetatfasern, auf deren Oberfläche ein Zusatzstoff vorhanden ist, sind beispielsweise aus der deutschen Patentschrift 1 079 521 bekannt. Gemäß der deutschen Patentschrift 1 079 521 dient der auf die Oberfläche der Celluloseacetatfasern aufgebrachte Zusatzstoff dazu, die Rauheit dieser Fasern zu verbessern. Der deutschen Patentschrift 1 079 521 ist jedoch keinerlei Anregung zu entnehmen, die biologische Abbaubarkeit des Filtertows und der Tabakrauchfilterelemente zu beschleunigen.

30 Ferner beschreibt die US-Patentschrift 5,141,006 Filtertow und Tabakrauchfilterelemente aus Celluloseacetatfasern, in denen ein Zusatzstoff vorhanden ist. Mit dem in den Celluloseacetatfasern befindlichen Zusatzstoff soll gemäß der US-Patentschrift 5,141,006 insbesondere die Filterwirksamkeit für Nikotin verbessert werden. Die US-Patentschrift 5,141,006 gibt jedoch ebenfalls keinen Hinweis auf die Möglichkeit

35 zur Beschleunigung der biologischen Abbaubarkeit des Filtertows und der Tabakrauchfilterelemente.

Die deutsche Offenlegungsschrift 40 13 293 und die deutsche Offenlegungsschrift 40 13 304 beschreiben zwar Zigarettenfilter, die unter Einwirkung von Umgebungseinflüssen relativ schnell zersetzbare sind, jedoch bestehen diese Zigarettenfilter aus einem Abschnitt eines queraxial verdichteten Faserstrangs aus Fasern aus gesponnenem PHB (Polyhydroxybuttersäure) oder einem Copolymer aus PHB und PHV (Polyhydroxyvaleriansäure). Solche Polymere werden jedoch derzeit nicht, zumindest nicht in nennenswertem Umfang, zur Herstellung von Filtertow und Tabakrauchfilterelementen verwendet, was sich möglicherweise

- mit der zu geringen industriellen Verfügbarkeit dieser Polymere,
- mit der gegenüber Celluloseacetat unterschiedlichen Geschmacksbeeinflussung des Rauches

45 und

- mit noch ungeklärten verfahrenstechnischen Problemen bei der Verarbeitung solcher Polymere zu Filtertow und Tabakrauchfilterelementen (beispielsweise in Zusammenhang mit der Härtung solcher Tabakrauchfilterelemente oder in Zusammenhang mit der Verwendung von problematischen Lösungsmitteln beim Ersinnen von Fäden aus diesen Polymeren)

50 erklären lässt.

Schließlich sind aus der deutschen Offenlegungsschrift 39 14 022 neue, biologisch durch Kompostieren leicht abbaubare Kunststoffmaterialien und ihre Verwendung zur Herstellung von Hüllen/Behältern für Öllichte, Ewiglichtölkerzen, Kompositionöllichte, anderer Grablichtausführungen, Opferlichten und Folien bekannt. Als Kunststoffmaterial wird in der deutschen Offenlegungsschrift 39 14 022 ein solches auf der

55 Basis von z.B. Celluloseacetat mit Zusätzen, wie Zitronensäureestern, Polyester, Phosphorsäureestern und organischen Eisenverbindungen, genannt. Als organische Eisenverbindungen können beispielsweise Ferrocene, d.h., Derivate von Bis-(zyklopentadienyl)-Eisen oder Eisen (II)-acetylacetonat, eingesetzt werden.

Die in der deutschen Offenlegungsschrift 39 14 022 beschriebenen Kunststoffmaterialien sind jedoch für die

Anwendung zur Herstellung von Massenartikeln kaum oder nicht geeignet, da

- die erforderliche Menge an den genannten Additiven sehr hoch ist, was im übrigen auch die Einsatzmöglichkeiten solcher Kunststoffmaterialien erheblich einschränkt,

und

- 5 - die erwähnten Additive aufgrund ihres hohen Preises auch die aus den beschriebenen Kunststoffmaterialien hergestellten Gegenstände erheblich verteuern.

Hinzu kommt, daß für manche der in der deutschen Offenlegungsschrift 39 14 022 beschriebenen Additive eine lebensmittelrechtliche Zulassung oder eine Zulassung gemäß TVO (Tabakverordnung) sowohl wegen der erforderlichen Mengen als auch wegen deren Toxizität kaum oder nicht möglich ist, was der 10 Einsatz der in der deutschen Offenlegungsschrift 30 14 022 beschriebenen Kunststoffmaterialien für beispielsweise Filtertow und Tabakrauchfilterelemente, wie Zigarettenfilter, unmöglich macht. Im übrigen ist der deutschen Offenlegungsschrift 39 14 022 keinerlei Hinweis auf die Möglichkeit zur Beschleunigung des biologischen Abbaus von Filtertow und Tabakrauchfilterelementen zu entnehmen; die in der deutschen Offenlegungsschrift 39 14 022 beschriebene Rezeptur wäre zur Herstellung von Filtertow und Tabakrauchfilterelementen wegen des zu hohen Weichmacheranteils im Celluloseacetat auch nicht geeignet.

Eine Zusammenschau des Standes der Technik zeigt also, daß

- für Massenartikel aus Celluloseacetat immer noch ein Bedürfnis besteht, sie besser biologisch abbaubar zu machen,

und

- 20 - auch für Gebilde aus Celluloseacetat, die dem Lebensmittelrecht und/oder der Tabakverordnung unterliegen, wie aus Celluloseacetatfasermaterial bestehendes Filtertow sowie Tabakrauchfilterelemente, die aus einem solchen Filtertow hergestellt sind, noch keine Lösung bekannt ist, deren biologischer Abbau zu beschleunigen.

Der Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, aus Celluloseacetat geformte Gebilde, insbesondere 25 solche, die als Massenartikel geeignet sind und/oder dem Lebensmittelrecht und der Tabakverordnung unterliegen, zur Verfügung zu stellen, die einen verbesserten biologischen Abbau unter der Einwirkung von Umgebungseinflüssen aufweisen.

Der Erfindung liegt auch die Aufgabe zugrunde, die Verwendung von aus Celluloseacetat geformten Gebilden in Form von Filamenten und/oder Spinnfasern zur Herstellung von Filtertow mit einem verbesserten biologischen Abbau unter der Einwirkung von Umgebungseinflüssen sowie die Verwendung eines 30 solchen Filtertows zur Herstellung eines Tabakrauchfilterelements mit ebenfalls einem verbesserten biologischen Abbau unter der Einwirkung von Umgebungseinflüssen vorzuschlagen.

Schließlich liegt der Erfindung auch noch die Aufgabe zugrunde, ein Filtertow auf der Basis von aus Celluloseacetat geformten Gebilden in Form von Filamenten und/oder Spinnfasern sowie ein aus einem 35 solchen Filtertow gebildetes Tabakrauchfilterelement zur Verfügung zu stellen, die einen verbesserten biologischen Abbau unter der Einwirkung von Umgebungseinflüssen aufweisen.

Die Aufgabe wird bezüglich der aus Celluloseacetat geformten Gebilde gelöst durch aus Celluloseacetat geformte Gebilde, in denen oder auf deren Oberfläche ein Zusatzstoff vorhanden ist, die dadurch gekennzeichnet sind, daß der Zusatzstoff aus einer stickstoffhaltigen organischen Verbindung besteht, bei 40 deren Abbau durch Mikroorganismen basische Zersetzungprodukte, insbesondere Ammoniak und/oder - basische - Verbindungen, die eine NH-Gruppe oder NH₂-Gruppen und/oder eine NH₂-Gruppe oder NH₂-Gruppen aufweisen, entstehen.

Bevorzugt ist die stickstoffhaltige organische Verbindung Harnstoff oder ein Harnstoffderivat.

Diese Substanzen sind deshalb bevorzugt, da sie lebensmittelrechtlich unbedenklich und in großen Mengen 45 und zu einem akzeptablen Preis verfügbar sind.

Bevorzugt besteht die stickstoffhaltige organische Verbindung auch aus einem Protein, wobei ganz besonders bevorzugt das Betalactoglobulin ist. Auch Proteine sind lebensmittelrechtlich unbedenklich, und für das Betalactoglobulin gilt, daß es bei der Käseherstellung in großen Mengen als industriell wenig genutztes Nebenprodukt anfällt.

50 Ferner ist es bevorzugt, daß die stickstoffhaltige organische Verbindung ein Kondensationsprodukt aus einem Aldehyd mit Ammoniak oder mit einem Amin ist, wobei dieses Kondensationsprodukt ganz besonders bevorzugt Hexamethylentetramin ist.

Schließlich ist es bevorzugt, daß die stickstoffhaltige organische Verbindung eine cyclische Verbindung, insbesondere Carbazol (= Dibenzopyrrol, Diphenylenimid), ist.

55 Selbstverständlich können jedoch auch andere stickstoffhaltige organische Verbindungen eingesetzt werden, wobei man jedoch darauf achten sollte, daß diese möglichst nicht toxisch sind.

Vorzugsweise ist in den aus Celluloseacetat geformten Gebilden noch ein weiter, biologisch abbaubarer Zusatzstoff vorhanden.

Ferner ist es bevorzugt, daß die aus Celluloseacetat geformten Gebilde aus einem acetonlöslichen Celluloseacetat mit einer Acetylzahl von weniger als 53 %, vorzugsweise einer Acetylzahl zwischen 50 % und 52 %, bestehen.

- 5 Dieses Merkmal bewirkt, daß die dem biologischen Abbau vorausgehende Hydrolyse des Celluloseacetats in kürzerer Zeit vorstatten geht.

Außerdem ist es bevorzugt, daß die aus Celluloseacetat geformten Gebilde die Form von Filamenten, Spinnfasern, Filmen, Folien, Ratten oder anderen durch Spritzgießen, Extrudieren oder Blasformen erhaltenen Gegenständen aufweisen; selbstverständlich können die aus Celluloseacetat geformten Gebilde auch mit Hilfe von anderen Formgebungsmethoden erhalten worden sein.

- 10 Bezuglich der Verwendung der aus Celluloseacetat geformten Gebilde in Form von Filamenten und/oder Spinnfasern zur Herstellung von Filtertow wird die Aufgabe durch die im Anspruch 9 angegebenen Merkmale gelöst.

Bezuglich des Filtertows wird die gestellte Aufgabe erfindungsgemäß gelöst durch ein Filtertow, das die im Kennzeichen des Anspruchs 10 angegebenen Merkmale aufweist.

- 15 Bevorzugt beträgt die auf den Gesamttiter bezogene Reißkraft des Filtertows höchstens

$$4 \cdot 10^{-4} \frac{\text{da N}}{\text{dtex}},$$

20

vorzugsweise höchstens

25

$$3 \cdot 10^{-4} \frac{\text{da N}}{\text{dtex}}.$$

- Durch dieses Merkmal wird die dem biologischen Abbau vorausgehende mechanische Zerkleinerung erleichtert.

30 Bezuglich der Verwendung des Filtertows zur Herstellung eines Tabakrauchfilterelements wird die gestellte Aufgabe erfindungsgemäß gelöst durch die im Anspruch 12 angegebenen Merkmale.

Bezuglich des Tabakrauchfilterelements wird die gestellte Aufgabe erfindungsgemäß gelöst durch ein Tabakrauchfilterelement mit den im Anspruch 13 angegebenen Merkmalen.

- 35 Beim erfindungsgemäßen Tabakrauchfilterelement ist es bevorzugt, daß

- der Weichmacher für Celluloseacetat biologisch abbaubar ist und/oder den mikrobiologischen Be- wuchs der Celluloseacetatfilamente und der Celluloseacetatspinnfasern beschleunigt

oder

- der Klebstoff wasserlöslich und/oder biologisch abbaubar ist,

- 40 wobei es ganz besonders bevorzugt ist, daß der Klebstoff ein Stärkeleim oder ein Polyvinylacetateleim ist. Durch Einsatz eines wasserlöslichen und/oder biologisch abbaubaren Klebstoffes wird erreicht, daß die dem biologischen Abbau vorausgehende mechanische Zerkleinerung des Tabakrauchfilterelements erleichtert wird.

- Ferner ist es bevorzugt, daß das Tabakrauchfilterelement den Weichmacher für Celluloseacetat in einer 45 Menge von höchstens 6 Masse-% bezogen auf die Masse der Celluloseacetatfilamente und/oder auf die Masse der Celluloseacetatspinnfasern enthält.

Obwohl mit diesem Merkmal eine gewisse Reduzierung der Härte des Tabakrauchfilterelements in Kauf genommen wird, erreicht man damit wiederum eine Erleichterung der dem biologischen Abbau vorausge- henden mechanischen Zerkleinerung des Tabakrauchfilterelements.

- 50 Schließlich ist es beim erfindungsgemäßen Tabakrauchfilterelement noch bevorzugt, daß weniger als die Hälfte der Oberfläche der Celluloseacetatfilamente und der Celluloseacetatspinnfasern mit dem Weich- macher für Celluloseacetat oder dem Klebstoff versehen ist. Auch hiermit wird die dem biologischen Abbau vorausgehende mechanische Zerkleinerung des Tabakrauchfilterelements erleichtert.

- Als Weichmacher für Celluloseacetat wird gemäß der Erfindung bevorzugt Triacetin eingesetzt, jedoch 55 können auch andere Weichmacher, wie Triethylenglycoldiacetat, verwendet werden.

Soweit die erfindungsgemäßen Gebilde in Form von Filamenten oder Fasern vorliegen, ist es bevorzugt, daß die stickstoffhaltige organische Verbindung entweder in Aceton löslich oder in der Weise in Aceton dispergierbar ist, daß sie bei der Herstellung der Filamente mitausgesponnen und somit bei der dem

Spinnprozeß vorgeschalteten Filtration nicht in nennenswertem Umfang abgeschieden wird.

Gemäß der Erfindung besteht der Zusatzstoff aus einer stickstoffhaltigen organischen Verbindung. Selbstverständlich beinhaltet dieses auch, daß der Zusatzstoff aus mehreren stickstoffhaltigen organischen Verbindungen, also aus einem Gemisch aus mehreren stickstoffhaltigen organischen Verbindungen im Sinne der Erfindung bestehen kann.

- Der Erfindung liegt das Prinzip zugrunde, daß, bedingt durch den biologischen Abbau der stickstoffhaltigen organischen Verbindung und die dabei entstehenden basischen Zersetzungprodukte, auf der Oberfläche der aus Celluloseacetat geformten Gebilde ein basisches (alkalisches) Milieu erzeugt wird, das eine partielle Hydrolyse des Celluloseacetats bewirkt (zum Abbau von stickstoffhaltigen Naturstoffen vgl. Hans G. Schlegel, Allgemeine Mikrobiologie, 6., überarbeitete Auflage unter Mitarbeit von Karin Schmidt, 1985, Georg Thieme Verlag Stuttgart - New York, Seiten 430 ff.).

Unter einem Filtertow im Sinne der Erfindung soll ein Band aus einer Vielzahl von Celluloseacetatfilamenten und/oder Celluloseacetatspinnfasern verstanden werden (vergleiche dazu auch die Definition des Begriffes "Filtertow" in beispielsweise der deutschen Offenlegungsschrift 41 09 603). Vorzugsweise ist das erfindungsgemäße Filtertow ein Band aus einer Vielzahl von Celluloseacetatfilamenten, wobei diese Fasern gekräuselt, insbesondere stauchkammergekräuselt sein können.

Unter einem Filament ist eine praktisch endlose Faser zu verstehen, und der Ausdruck "Spinnfaser" bedeutet eine Faser begrenzter Länge (vergleiche zu diesen beiden Definitionen "Römpps Chemie-Lexikon", achte, neubearbeitete und erweiterte Auflage, Franckh'sche Verlagshandlung, W. Keller & Co., Stuttgart/1987, resp. Band 2, Seite 1283, und Band 5, Seite 3925 - unter Hinweis auf DIN 60 001 T2 vom Dezember 1974).

Das Tabakrauchfilterelement gemäß der Erfindung ist vorzugsweise ein Zigarettenfilter, es kann jedoch auch ein Filter für Zigarren, Zigarillos oder Tabakpfeifen sein.

Unter Acetylzahl versteht man im Sinne der Erfindung den Anteil an gebundener Essigsäure im Celluloseacetat, ausgedrückt in Masse-% (vergleiche dazu auch Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Fifth, Completely Revised Edition, Volume A 5, Seiten 444 und 445 - VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim, Federal Republic of Germany, 1986).

Mit der Erfindung werden folgende Vorteile erreicht:
Die erfindungsgemäßen, aus Celluloseacetat geformten Gebilde eignen sich auch für die Anwendung als Massenartikel sowie als Gebilde, die dem Lebensmittelrecht und/oder der Tabakverordnung unterliegen. Außerdem sind die erfindungsgemäßen, aus Celluloseacetat geformten Gebilde preiswerter als die bekannten, aus Celluloseacetat geformten Gebilde.

Für das Filtertow und das Tabakrauchfilterelement gemäß der Erfindung gilt, daß sie gegenüber bekanntem Filtertow und bekannten Tabakrauchfilterelementen aus Celluloseacetatfasermaterial eine Beschleunigung der Verrottungsgeschwindigkeit unter Umgebungseinflüssen zeigen; dennoch ist die Lagerung des Filtertows und des Tabakrauchfilterelements gemäß der Erfindung unter den heute üblichen Bedingungen ohne die Gefahr des mikrobiologischen Abbaus ohne weiteres möglich.

Mit der Erfindung wird nicht nur eine Beschleunigung der mechanischen Zerkleinerung der aus Celluloseacetat geformten Gebilde - durch den mikrobiologischen Abbau des Zusatzstoffes - erreicht, sondern auch eine Beschleunigung des mikrobiologischen Abbaus des Celluloseacetats selbst.

Die Herstellung des Filtertows gemäß der Erfindung erfolgt durch im wesentlichen
- Ersinnen von Celluloseacetatfilamenten durch Pressen einer Lösung von Celluloseacetat in Aceton durch eine Spindüse mit mehreren Öffnungen und gegebenenfalls anschließendes Zerschneiden der Celluloseacetatfilamente zu Celluloseacetatspinnfasern
und
- Zusammenfassen einer Vielzahl der so erhaltenen Celluloseacetatfilamente und/oder Celluloseacetatspinnfasern zu einem Filtertow.

Um zu erreichen, daß der Zusatzstoff (die stickstoffhaltige organische Verbindung oder mehrere dieser Verbindungen) in den Celluloseacetatfilamenten und in den Celluloseacetatspinnfasern vorhanden ist, kann dieser Zusatzstoff in die zuvor erwähnte Lösung von Celluloseacetat in Aceton eingegeben werden, wonach diese versponnen wird.

Die Herstellung des Tabakrauchfilterelements gemäß der Erfindung erfolgt im wesentlichen durch Versehen des Filtertows, bestehend aus Celluloseacetatfilamenten und/oder Celluloseacetatspinnfasern, mit einem Weichmacher für Celluloseacetat oder einem Klebstoff, anschließendes queraxiales Verdichten und gegebenenfalls Umhüllen dieses Filtertows mit einem Umhüllungsstreifen, Zerschneiden des so verdickten und gegebenenfalls umhüllten Filtertows in einzelne Tabakrauchfilterstäbe und schließlich Zerschneiden dieser Tabakrauchfilterstäbe in einzelne Tabakrauchfilterelemente.

Um zu erreichen, daß der Zusatzstoff (die stickstoffhaltige organische Verbindung oder mehrere dieser Verbindungen) auf der Oberfläche der Celluloseacetatfilamente und der Celluloseacetatspinnfasern vorhanden ist, kann dieser Zusatzstoff

- während der Herstellung des Filtertows, aber nach der Bildung der Celluloseacetatfilamente auf diese Filamente oder auf die daraus gebildeten Celluloseacetatspinnfasern aufgebracht werden (beispielsweise kann der Zusatzstoff unmittelbar vor dem Zerschneiden der Celluloseacetatfilamente zu Celluloseacetatspinnfasern auf die Filamente aufgebracht werden, oder der Zusatzstoff kann auf das fertige Filtertow, also nach dem Zusammenfassen der Celluloseacetatfilamente und/oder Celluloseacetatspinnfasern zu einem Filtertow auf die Filamente und/oder Spinnfasern aufgebracht werden)
- 5 oder
 - während der Herstellung des Tabakrauchfilterelements, aber vor dem queraxialen Verdichten des Filtertows auf die Celluloseacetatfilamente und/oder Celluloseacetatspinnfasern aufgebracht werden (bevorzugt wird der Zusatzstoff unmittelbar nach dem Versehen des Filtertows mit einem Weichmacher oder einem Klebstoff auf die Celluloseacetatfilamente und/oder Celluloseacetatspinnfasern aufgebracht).
- 10 15 Die Erfindung wird nachstehend anhand von Beispielen noch näher erläutert.

Vergleichsbeispiel

20 Es wurde eine Celluloseacetat-Spinnlösung mit einem Feststoffgehalt von 28 Masse-% Celluloseacetat und 0,5 Masse-% Titandioxid in Aceton hergestellt. Der Wassergehalt dieser Spinnlösung wurde auf 3 Masse-% eingestellt.

Das eingesetzte Celluloseacetat hatte eine Acetylzahl von 55,4 % und einen Polymerisationsgrad (DP) von 220. Diese Spinnlösung wurde filtriert und durch Trockenspinnen auf einer herkömmlichen Filtertow-25 Spinnanlage versponnen. Die gebildeten Celluloseacetatfilamente wurden zu einem Band zusammengefaßt, mit Hilfe einer Stauchkammerkräuselmaschine gekräuselt und getrocknet. Das so entstandene Filtertow aus stauchkammergekräuselten Celluloseacetatfilamenten wurde mit Hilfe einer Packmaschine zunächst lose abgelegt und anschließend zu einem Ballen verpresst; der Ballen hatte eine Restfeuchte von 5,5 Masse-%. Die Spezifikation des so hergestellten Filtertows war 3 Y 35 HK. Diese Spezifikationsbezeichnung bedeutet

30

Filamenttiter:	3,3 dtex
Gesamttiler:	38.500 dtex
Querschnittsform der Celluloseacetatfilamente:	Y.

35

Die Reißkraft des Filtertows bezogen auf den Gesamttiler dieses Filtertows betrug

$$4,3 \cdot 10^{-4} \frac{\text{da N}}{\text{dtex}}$$

40

Das zuvor erwähnte Filtertow wurde auf einer Filterstabmaschine des Typs KDF 2/AF 2 der Firma Körber AG, Hamburg, Bundesrepublik Deutschland, mit einer Stranggeschwindigkeit von 400 m/min zu Filterstäben folgender Spezifikation verarbeitet:

45

Länge:	126 mm
Durchmesser:	7,85 mm
Zugwiderstand:	390 da Pa
Gewicht an Celluloseacetat:	690 mg

50

Bei der Produktion dieser Filterstäbe wurde als Weichmacher für das Celluloseacetat Triacetyl aufgebracht, und zwar so, daß die fertigen Filterstäbe 55 mg Triacetyl pro Filterstab enthielten.

Diese Filterstäbe wurden auf einer Laborfilteransetzmaschine des Typs Lab Max der zuvor erwähnten Firma Körber AG auf eine Länge von zunächst 84 mm gekürzt und anschließend nach dem üblichen Filteransetzverfahren auf der zuvor erwähnten Lab Max genannten Vorrichtung mit einem Tabakstrang des Typs "American Blend" gekoppelt, wodurch schließlich Filterzigaretten mit einer Filterlänge von 21 mm entstanden.

Von den so hergestellten Filterzigaretten wurden danach in 10 Rauchgängen je 20 Stück auf einer Standardrauchmaschine des Typs RM 20 der Firma Borgwaldt, Hamburg, Bundesrepublik Deutschland, nach CORESTA-Norm (Methode No. 23) mit folgendem Resultat abgeraucht:

5

Kondensat:	18,4 mg
Nikotin:	1,23 mg
Kondensatretention:	42,5 %.

- 10 Die berauhten Zigarettenfilter wurden sorgfältig von Tabakresten und den diversen Papieren (Zigarettenpapier, Filterumhüllungspapier, Tipping) befreit, gewogen und einzeln in ein feinmaschiges Nylonnetz (Polyamidnetz) eingenäht.
Die gleiche Menge an unberauhten Zigarettenfiltern mit ebenfalls einer Länge von 21 mm wurde auch von Papier befreit, gewogen und genauso in ein feinmaschiges Nylonsäckchen eingenäht.
- 15 Die so präparierten Proben wurden für einen Zeitraum von 20 Tagen in das Belebungsbecken (Klärbecken) der biologischen Reinigungsstufe einer Kläranlage eingebracht.
Nach Entnahme der Proben aus dem Klärbecken wurden die Zigarettenfilter sorgfältig mit entionisiertem Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen.
Der durchschnittliche Gewichtsverlust der Proben bezogen auf die Menge an Celluloseacetat betrug 8
- 20 % (durch unabhängige Tests wurde festgestellt, daß sowohl der in den Zigarettenfiltern abgeschiedene Rauch als auch das Triacetin innerhalb von 20 Tagen unter den zuvor erwähnten Bedingungen vollständig abgebaut wird; dieses wurde bei der Berechnung des Gewichtsverlustes an Celluloseacetat berücksichtigt). Es war kein signifikanter Unterschied an Gewichtsverlust zwischen den berauhten Zigarettenfiltern und den unberauhten feststellbar.

25

Beispiel 1

- Es wurde eine Spinnlösung wie im Vergleichsbeispiel hergestellt, jedoch mit dem Unterschied, daß in das Aceton zuvor 1,5 Masse-% eines feingesiebten (Porengröße des Siebes: 20 µm) Betalactoglobulin-Pulvers, hergestellt von der Firma Bridel, Frankreich, eindispersiert wurde.
Diese Spinnlösung wurde wie im Vergleichsbeispiel zu 50 kg Filtertow mit einer Reißkraft bezogen auf dessen Gesamttiler von

35

$$2,9 \cdot 10^{-4} \frac{\text{da N}}{\text{dtex}}$$

- versponnen, wobei die Celluloseacetatfilamente auch wieder stauchkammergekräuselt und getrocknet wurden, und aus dem Filtertow wurden, wie im Vergleichsbeispiel, Filterstäbe und daraus wiederum 40 Zigarettenfilter hergestellt; wie im Vergleichsbeispiel wurden Filterzigaretten gefertigt und abgeraucht. Die Abrauchergebnisse waren wie folgt:

45

Kondensat:	18,1 mg
Nikotin:	1,25 mg
Kondensatretention:	42,0 %

- Wie im Vergleichsbeispiel beschrieben, wurde die biologische Abbaubarkeit der berauhten und unberauhten Zigarettenfilter im Klärbecken der Kläranlage untersucht. In einem solchen Klärbecken sind 50 immer genügend Mikroorganismen der Art vorhanden, die in der Lage sind, den Stickstoff aus Betalactoglobulin derart umzusetzen, daß basische Zersetzungprodukte entstehen und somit auf der Oberfläche der Celluloseacetatfilamente ein basisches (alkalisches) Milieu erzeugt wird.

- Der auf die Menge an Celluloseacetat bezogene Gewichtsverlust betrug sowohl für die berauhten als auch für die unberauhten Zigarettenfilter im Mittel 15 % (in unabhängigen Versuchen wurde festgestellt, 55 daß Betalactoglobulin sich unter den genannten Versuchsbedingungen vollständig abbaut; diese Tatsache wurde entsprechend der Vorgehensweise im Vergleichsbeispiel zuzüglich zu der Korrektur wegen des vollständigen Abbaus des in den Zigarettenfiltern abgeschiedenen Rauches und Triacetins berücksichtigt).

Beispiel 2

Es wurde eine Spinnlösung wie im Vergleichsbeispiel hergestellt, jedoch mit dem Unterschied, daß zuvor in das Aceton 1,5 Masse-% Harnstoff eingebracht und unter Erwärmung bei 60 °C gelöst wurde.

- 5 Mit Hilfe dieser Spinnlösung wurde, wie im Vergleichsbeispiel, 200 kg Filtertow aus stauchkammergekräuselten Celluloseacetatfilamenten hergestellt, das wiederum zu Filterstäben und schließlich zu Zigarettenfiltern verarbeitet wurde. Das Filtertow hatte eine Reißkraft bezogen auf den Gesamttiter von

10 $3,5 \cdot 10^{-4} \frac{\text{da N}}{\text{dtex}}$

Die Abrauchung der mit diesen Filtern versehenen Filterzigaretten (siehe Vergleichsbeispiel) ergab folgende Ergebnisse:

15

Kondensat:	18,7 mg
Nikotin:	1,20 mg
Kondensatretention:	42,1 %.

- 20 Wie im Vergleichsbeispiel und im Beispiel 1 geschildert, wurde der Abbaustest an den berauhten und unberauhten Zigarettenfiltern im Klärbecken der Kläranlage durchgeführt.
Der auf die Menge an Celluloseacetat bezogene Gewichtsverlust lag bei den berauhten und unberauhten Zigarettenfiltern im Mittel bei 10,5 % (in unabhängigen Untersuchungen wurde festgestellt, daß Harnstoff sich unter den genannten Versuchsbedingungen biologisch vollständig abbaut; dieses wurde, entsprechend der Vorgehensweise im Vergleichsbeispiel und im Beispiel 1, bei der Errechnung des Gewichtsverlustes an Celluloseacetat - zuzüglich zu der Korrektur wegen des vollständigen Abbaus des in den Zigarettenfiltern abgeschiedenen Rauches und Triacetins - wiederum berücksichtigt).
- 25

30 Beispiel 3

Es wurde eine Spinnlösung wie im Vergleichsbeispiel hergestellt, jedoch mit dem Unterschied, daß zuvor in das Aceton 1,5 Masse-% Hexamethylentetramin eingebracht und gelöst wurde.

- 35 Mit Hilfe dieser Spinnlösung wurde, wie im Vergleichsbeispiel, 200 kg Filtertow aus stauchkammergekräuselten Celluloseacetatfilamenten hergestellt, das wiederum zu Filterstäben und schließlich zu Zigarettenfiltern verarbeitet wurde. Das Filtertow hatte eine Reißkraft bezogen auf den Gesamttiter von

40 $3,5 \cdot 10^{-4} \frac{\text{da N}}{\text{dtex}}$

Die Abrauchung der mit diesen Filtern versehenen Filterzigaretten (siehe Vergleichsbeispiel) ergab folgende Ergebnisse:

45

Kondensat:	18,3 mg
Nikotin:	1,18 mg
Kondensatretention:	41,5 %.

- 50 Wie im Vergleichsbeispiel und im Beispiel 1 geschildert, wurde der Abbaustest an den berauhten und unberauhten Zigarettenfiltern im Klärbecken der Kläranlage durchgeführt.
Der auf die Menge an Celluloseacetat bezogene Gewichtsverlust lag bei den berauhten und unberauhten Zigarettenfiltern im Mittel bei 25 % (in unabhängigen Untersuchungen wurde festgestellt, daß Hexamethylentetramin sich unter den genannten Versuchsbedingungen vollständig abbaut; dieses wurde, entsprechend der Vorgehensweise im Vergleichsbeispiel, im Beispiel 1 und im Beispiel 2, bei der Errechnung des Gewichtsverlustes an Celluloseacetat - zuzüglich zu der Korrektur wegen des vollständigen Abbaus des in den Zigarettenfiltern abgeschiedenen Rauches und Triacetins - wiederum berücksichtigt).
- 55

Beispiel 4

Aus der Spinnlösung gemäß Vergleichsbeispiel wurde eine Folie A mit einer Dicke von 0,05 mm gegossen.

5 Mit Hilfe der Spinnlösung gemäß Beispiel 1 wurde eine Folie B, ebenfalls mit einer Dicke von 0,05 mm gegossen.

Mit Hilfe der Spinnlösung gemäß Beispiel 3 wurde eine Folie C, ebenfalls mit einer Dicke von 0,05 mm gegossen.

Die drei Folien A, B und C wurden zur Entfernung von eventuell noch vorhandenem Restaceton 10 sorgfältig mit entionisiertem Wasser gewaschen.

Die Untersuchung der biologischen Abbaubarkeit der Folien A, B und C wurde wie im Kontrollbeispiel beschrieben unter kontrollierten mikrobiologischen Bedingungen durchgeführt.

15 Untersuchung der biologischen Abbaubarkeit unter kontrollierten mikrobiologischen Bedingungen (Kontrollbeispiel)

Um die aufgrund der erfindungsgemäßen Merkmale bedingte Beschleunigung des biologischen Abbaus unter definierten mikrobiologischen Bedingungen zu verifizieren, wurde in Anlehnung an dem in der DIN 38 20 409 H52 beschriebenen Abbaustest für wasserlösliche Substanzen eine modifizierte Testmethode für wasserunlösliche Proben entwickelt.

Nach diesem modifizierten Testverfahren wird der mikrobiologische Abbau durch Messung des Sauerstoffverbrauchs der Mikroorganismen während des Abbauvorgangs bestimmt. Der Sauerstoffverbrauch wird manometrisch bestimmt. Das durch den Stoffwechsel der Mikroorganismen gebildete Kohlendioxid wird durch Natriumhydroxid gebunden und beeinflußt dadurch die Druckmessung nicht.

25 Pro Test wurden jeweils 200 mg Filtertow gemäß Vergleichsbeispiel, Beispiel 1, Beispiel 2 und Beispiel 3 sowie jeweils 200 mg der Folien A, B und C gemäß Beispiel 4 in eine mineralische Nährösung eingebracht. Die für den mikrobiologischen Abbau benötigten Bodenbakterien wurden aus Erdfiltrat gewonnen; die Nährösungen wurden mit je 2 ml dieser Erdfiltratlösung angeimpft.

Der aus dem Sauerstoffverbrauch errechnete prozentuale Massenverlust der Proben ist in der nachfolgenden Tabelle aufgelistet.

		% Gewichtsverlust nach Tagen		
		20	40	60
35	Filtertow nach Vergleichsbeispiel	0,5	1,3	2,5
	Filtertow nach Beispiel 1	7	13	21
	Filtertow nach Beispiel 2	7	9	12
40	Filtertow nach Beispiel 3	9	25	48
	Folie A nach Beispiel 4	0,3	1,0	1,9
	Folie B nach Beispiel 4	4	8	12
45	Folie C nach Beispiel 4	5	12	24

Bei der Berechnung dieser Meßergebnisse wurde im Unterschied zum Vorgehen gemäß Vergleichsbeispiel, Beispiel 1, Beispiel 2 und Beispiel 3 keine Korrektur für den biologischen Abbau des jeweiligen Zusatzstoffes durchgeführt.

50 **Patentansprüche**

1. Aus Celluloseacetat geformte Gebilde, in denen oder auf deren Oberfläche ein Zusatzstoff vorhanden ist, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatzstoff aus einer stickstoffhaltigen organischen Verbindung besteht, bei deren Abbau durch Mikroorganismen basische Zersetzungprodukte, insbesondere Ammoniak und/oder - basische - Verbindungen, die eine NH-Gruppe oder NH₂-Gruppen und/oder eine NH₂-Gruppe oder NH₂-Gruppen aufweisen, entstehen.

EP 0 632 970 A2

2. Gebilde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die stickstoffhaltige organische Verbindung Harnstoff oder ein Harnstoffderivat ist.

3. Gebilde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die stickstoffhaltige organische Verbindung aus einem Protein, insbesondere aus *Betalactoglobulin*, besteht.

4. Gebilde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die stickstoffhaltige organische Verbindung ein Kondensationsprodukt aus einem Aldehyd mit Ammoniak oder mit einem Amin ist, wobei dieses Kondensationsprodukt insbesondere Hexamethylentetramin ist.

5. Gebilde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die stickstoffhaltige organische Verbindung eine cyclische Verbindung, insbesondere Carbazol, ist.

6. Gebilde nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß in ihnen ein weiterer, biologisch abbaubarer Zusatzstoff vorhanden ist.

7. Gebilde nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Celluloseacetat ein acetonlösliches Celluloseacetat mit einer Acetylzahl von weniger als 53 %, vorzugsweise einer Acetylzahl zwischen 50 % und 52 %, ist.

8. Gebilde nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Form von Filamenten, Spinnfasern, Filmen, Folien, Platten oder anderen durch Spritzgießen, Extrudieren oder Blasformen erhaltenen Gegenständen aufweisen.

9. Verwendung der Gebilde in Form von Filamenten und/oder Spinnfasern nach Anspruch 8 zur Herstellung von Filtertow durch Zusammenfassen einer Vielzahl dieser Filamente und/oder Spinnfasern zu einem solchen Filtertow.

10. Filtertow, dadurch gekennzeichnet, daß es aus einer Vielzahl der Gebilde in Form von Filamenten und/oder Spinnfasern gemäß Anspruch 8 besteht.

11. Filtertow nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Reißkraft dieses Filtertows bezogen auf dessen Gesamttitre höchstens

$$4 \cdot 10^{-4} \frac{da}{dtex} N,$$

vorzugsweise höchstens

$$3 \cdot 10^{-4} \frac{da\ N}{dtex},$$

45 beträgt.

- 50 12. Verwendung des Filtertows nach Anspruch 10 oder 11 zur Herstellung eines Tabakrauchfilterelements durch im wesentlichen Versehen dieses Filtertows mit einem Weichmacher für Celluloseacetat oder einem Klebstoff, anschließendes queraxiales Verdichten und gegebenenfalls Umhüllen dieses Filtertows mit einem Umhüllungsstreifen, Zerschneiden des so verdichteten und gegebenenfalls umhüllten Filtertows in einzelne Tabakrauchfilterstäbe und schließlich Zerschneiden dieser Tabakrauchfilterstäbe in einzelne Tabakrauchfilterelemente.

55 13. Tabakrauchfilterelement, bestehend aus einem Abschnitt eines queraxial verdichteten, mit Hilfe eines Weichmachers für Celluloseacetat oder eines Klebstoffes gehärteten Filtertows aus Celluloseacetatfilamenten und/oder Celluloseacetatspinnfasern, dadurch gekennzeichnet, daß das Filtertow ein solches nach Anspruch 10 oder 11 ist.

EP 0 632 970 A2

14. Tabakrauchfilterelement nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet daß
 - der Weichmacher für Celluloseacetat biologisch abbaubar ist und/oder den mikrobiologischen Bewuchs der Celluloseacetatfilamente und der Celluloseacetatspinnfasern beschleunigt
 - oder
 - der Klebstoff wasserlöslich und/oder biologisch abbaubar ist.
- 5 15. Tabakrauchfilterelement nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Klebstoff ein Stärkeleim oder ein Polyvinylacetaleim ist.
- 10 16. Tabakrauchfilterelement nach einem der Ansprüche 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Tabakrauchfilterelement den Weichmacher für Celluloseacetat in einer Menge von höchstens 6 Massen-% bezogen auf die Masse der Celluloseacetatfilamente und/oder auf die Masse der Celluloseacetatspinnfasern enthält.
- 15 17. Tabakrauchfilterelement nach einem der Ansprüche 13, 14, 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß weniger als die Hälfte der Oberfläche der Celluloseacetatfilamente und der Celluloseacetatspinnfasern mit dem Weichmacher für Celluloseacetat oder dem Klebstoff versehen ist.

20

25

30

35

40

45

50

55